

[Heterocycles, 20, 1507 (1983)]

Concurrent Formation of Two Isomeric Dipyridazino [4, 5-*b*: 4', 5'-*e*]-[1, 4] thiazines Attended with Occurrence of A Unique Dipyridazino-[4, 5-*b*: 4', 5'-*d*] pyrrole

KENJI KAJI, HIROMU NAGASHIMA, KATSUSHI YAMAGUCHI,
HIROHISA ODA

Dipyridazino [4, 5-*b*: 4', 5'-*d*] pyrrole の副成を伴う Dipyridazino-[4, 5-*b*: 4', 5'-*e*] [1, 4] thiazine の二つの異性体の同時生成反応

鍛冶健司, 長島 弘, 山口勝士, 小田博久

4-Amino-5-mercapto-2-methyl-3(2*H*)-pyridazinone (1) と 4, 5-dichloro-2-methyl-3(2*H*)-pyridazinone (3) を 10% NaOH 水溶液中反応後, 更にベンジル化すると, 10-benzyl-2, 7-dimethyl-10*H*-dipyridazino [4, 5-*b*: 4', 5'-*e*] [1, 4] thiazine-1, 6(2*H*, 7*H*)-dione (I) とその 2, 8-dimethyl-1, 9-dione 誘導体 (II) が得られた。又, 5-amino-4-mercapto-3(2*H*)-pyridazinone (2) と (3) を同様に反応させると, 前述の (I), 及び今一つ別の異性体である, 3, 7-dimethyl-4, 6-dione 体 (III) が生成した。次に (1) と (3), (2) と (3) の反応を K₂CO₃ 存在下 DMF 中110°, 3h 加熱下に行い, クロマト分離すると, 先の反応と同様に, 前者からは (I) と (II) が, 後者からは (I) と (III) が得られたが, その他に, 9-benzyl-2, 6-dimethyl-9*H*-dipyridazino-[4, 5-*b*: 4', 5'-*d*] pyrrole (IV) が新たに得られた。(IV) はスペクトルデータよりその構造が支持されるが, 光反応による別途合成で更に確実にした。(IV) は (I) が脱硫を受けて環縮小して生成したものであるが, その経過についての考察を行った。

[Chem. Lett., 1983, 1601]]

Enantiospecific Synthesis of Natural (+)-(S, S)-(Cis-6-Methyl-tetrahydropyran-2-yl)acetic Acid, A Constituent of Civet

YUKIO MASAKI, YUZURU SERIZAWA, KINNOSUKE NAGATA,
KENJI KAJI

ジャコウ猫分泌物の一成分である天然の (+)-(S, S)-(Cis-6-Methyl-tetrahydropyran-2-yl)acetic Acid のエナンチオ特異的合成

正木幸雄, 芹沢 穰, 永田金之助, 鍛冶健司

最近我々は (+)-exo-brevicomin の合成において, 酒石酸の持つ C₂-対称性を有効に利用し, 光学活性な 6, 8-dioxabicyclo [3. 2. 1] octane 誘導体の合成の新しい方法を開発した。今回, 光学活性出発物質として (+)-(R, R)-酒石酸ジエチルエステル (3) より鍵中間体 6, 8-dioxabicyclo [3. 2. 1] octane 誘導体 (8) を合成し, その立体特異的還元開環を行い, 題記化合物 (1) のエナンチオ特異的合成を行った。(3) を 4-phenylsulfonyl-2-butanone diethylacetal (4) によりアセタール化し (5) (85%) とし, 次いで NaBH₄ による還元, メシル化, n-BuLi による分子内アルキル化を行い鍵中間体 (8) を (5) から63%の収率で得た。(8) の Na-EtOH (THF) による選択的脱スルホニル化の後, LiAlH₄-AlCl₃ complex (Et₂O) により還元開環し, 立体化学的にも単一な 2, 6-cis-disubstituted-tetrahydropyran 誘導体 (10) とした。(10) から側鎖の官能基を効果的に変換し, 目的のカルボン酸 ([α]_D+41.2°) (1) に誘導した。